7.2 구면좌표에서의 슈뢰딩거 방정식
(Schrödinger Equation in Spherical Coordinates)

이 절에서는 수소 원자의 경우처럼 위치에너지가 거리 r 에만 의존하고 회전대칭성을 가지는 중심력장(central force field)에서의 슈뢰딩거 방정식을 구면좌표를 사용하여 풀어보도록 하겠다.
이제 구면좌표에서의 라플라시안 표현부터 알아보도록 하자. 일반적으로 3차원 곡선좌표계 (q_1, q_2, q_3)에서의 기울기벡터(gradient) $\overrightarrow{\nabla}$ 는 각 방향의 축척인자(scale factor)인 h_1, h_2, h_3 를 써서 다음과 같이 표현된다.

$$\overrightarrow{\nabla} = \hat{e_1}\frac{1}{h_1}\frac{\partial}{\partial q_1} + \hat{e_2}\frac{1}{h_2}\frac{\partial}{\partial q_2} + \hat{e_3}\frac{1}{h_3}\frac{\partial}{\partial q_3}$$

구면좌표에서 $q_1 = r,\ q_2 = \theta,\ q_3 = \phi$ 로 놓으면, $h_1 = 1$, $h_2 = r$, $h_3 = r\sin\theta$ 로 주어지므로 기울기벡터는 다음과 같이 표시된다.

$$\overrightarrow{\nabla} = \hat{r}\,\frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}\ .$$

한편 곡선좌표에서 벡터함수 $\overrightarrow{V}$ 에 대한 발산(divergence)은 다음과 같이 주어진다.

$$\overrightarrow{\nabla}\cdot\overrightarrow{V} = \frac{1}{h_1h_2h_3}\left[\frac{\partial}{\partial q_1}(V_1h_2h_3) + \frac{\partial}{\partial q_2}(V_2h_1h_3) + \frac{\partial}{\partial q_3}(V_3h_1h_2)\right]$$

그러므로 구면좌표에서의 발산은 다음과 같이 표시된다.

$$\overrightarrow{\nabla}\cdot\overrightarrow{V} = \frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial r}(r^2\sin\theta\, V_r) + \frac{\partial}{\partial \theta}(r\sin\theta\, V_\theta) + \frac{\partial}{\partial \phi}(r\, V_\phi)\right]$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 V_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta\, V_\theta) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial V_\phi}{\partial \phi}\ .$$

라플라시안의 경우 $\overrightarrow{\nabla}^2 = \overrightarrow{\nabla}\cdot\overrightarrow{\nabla}$ 을 발산과 비교하면 $\overrightarrow{\nabla}\cdot\overrightarrow{V}$ 에서 $\overrightarrow{V}$ 를 $\overrightarrow{\nabla}$ 로 놓은 것에 해당한다. 그러므로 위에서 얻은 구면좌표에서의 기울기벡터 성분들이 $(\overrightarrow{\nabla})_r = \frac{\partial}{\partial r}$, $(\overrightarrow{\nabla})_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}$, $(\overrightarrow{\nabla})_\phi = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$ 로 주어짐을 이용하여 다음과 같은 구면좌표에서의 라플라시안을 얻는다.

$$\overrightarrow{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi})\ .$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\ .$$

그러므로 위치에너지가 거리 r 에만 의존하는 중심력장에 해당하는 경우, 위치에너지가 $V(\overrightarrow{x}) = V(r)$ 로 써지므로 앞 절에서 기술한 3차원 슈뢰딩거 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right\}\psi + V(r)\psi = E\psi$$

• 각 방정식과 구면조화함수 (Angular Equation and Spherical Harmonics)

이제 변수분리 방식을 적용하여 $\psi(\overrightarrow{x}) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$ 로 쓰고 위의 슈뢰딩거 방정식 양

변을 $\psi(\overrightarrow{x}) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$ 로 나누어주면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}\right\}\right] + V(r) = E$$

다시 양변에 r^2 을 곱해주면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) - r^2(E - V(r)) - \frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}\right\} = 0$$

여기서 대괄호 안에 든 항들은 r 에 의존하지 않고, 나머지 항들은 r 에만 의존하므로 임의의 r 에 대해 이 식이 성립하려면 각각의 부분은 상수가 되어 이 식을 만족하여야 한다.
이제 대괄호 안에 든 항들을 상수 $-l(l+1)$ 로 놓으면, 위 식은 다음과 같은 두 개의 방정식으로 기술할 수 있다. 여기서 상수를 $-l(l+1)$ 로 놓는 이유는 나중에 배울 각운동량 연산자의 고유값과 맞게 하기 위해서인데, 여기서는 그냥 위와 같은 특별한 형태로 놓았다고 생각하자.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) - r^2(E - V(r)) + \frac{\hbar^2}{2m}l(l+1) = 0,$$

$$\frac{1}{\Theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -l(l+1).$$

다시 두 번째 식에 $\sin^2\theta$를 곱해주면 다음과 같이 되는데,

$$\frac{1}{\Theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + l(l+1)\sin^2\theta + \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = 0,$$

이는 다시 θ에만 의존하는 앞의 두 항들과 ϕ에만 의존하는 마지막 항으로 나누어지는 것을 알 수 있으며, 임의의 θ, ϕ 값에서 위 식이 성립하려면 마찬가지로 θ, ϕ 에 따로따로 의존하는 각각의 부분들이 상수가 되어야 한다.

그러므로 우리는 다시 $\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2$ 의 상수로 놓도록 하겠다.

그러면 최종적으로 슈뢰딩거 방정식은 다음의 세 방정식으로 귀착된다.

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0\,,$$

$$\sin\theta\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + \{\,l(l+1)\sin^2\theta - m^2\}\,\Theta = 0,$$

$$\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \frac{2m}{\hbar^2}\left\{r^2(E - V(r)) - \frac{\hbar^2}{2m}l(l+1)\right\}R = 0\,.$$

첫 번째 식은 그 해가 $\Phi(\phi) \sim e^{\pm im\phi}$ 로 주어짐을 곧 알 수 있으며,
두 번째 식은 양변을 $\sin^2\theta$로 나누어주면, 다음과 같이 되는데,

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + \left\{l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right\}\Theta = 0,$$

여기서 $\cos\theta = x$ 로 놓으면 $\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dx}\frac{dx}{d\theta} = -\sin\theta\frac{d}{dx}$ 로 되어 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{d}{dx}\left\{(1-x^2)\frac{d\Theta}{dx}\right\} + \left\{l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right\}\Theta = 0$$

위 방정식은 버금 르장드르 방정식(associated Legendre equation)이라고 하며 그 해는 버금 르장드르 함수(associated Legendre function) $P_l^m(x)$으로 주어진다.

그러므로 θ, ϕ에 의존하는 각 방정식(angular equation)의 해를 우리는 $P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\phi}$ 의 형태로 쓸 수 있으며, $Y_l^m(\theta,\phi) \equiv N P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\phi}$ (N 은 규격화 상수)를 구면조화함수(spherical harmonics)라고 한다.

• **지름 방정식과 3차원 구면상자 (Radial Equation and Spherical Box)**

세 번째 식을 r^2 으로 나누어주면 다음 방정식을 얻는다.

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \frac{2m}{\hbar^2}\left\{E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R = 0$$

우리는 이 방정식을 지름 방정식(radial equation)이라고 부르며,

이 때 $V(r) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} \equiv V_{eff.}(r)$ 은 1차원 슈뢰딩거 방정식에서의 위치에너지 역할을 하므로 우리는 유효퍼텐셀(effective potential)이라고 부르며, $\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$ 부분은 각운동량에 의한 장벽의 역할을 하므로 원심장벽(centrifugal barrier)이라고 한다. 이는 3차원 중심력장에서 입자가 각운동량을 가진 경우 원래의 위치에너지에 더하여 중심으로의 접근을 방해하는 원심력에 의한 장벽이 추가됨을 의미한다.

이제 지름 방정식이 간단히 풀리는 경우의 예로써 3차원 구면상자를 생각해 보자. 이 경우 위치에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$V(r) = \begin{cases} 0\ , & r < a \\ \infty, & r \ge a > 0 \end{cases}$$

이 경우는 1차원 상자에서처럼 반지름이 a 인 구의 내부에서만 입자가 존재할 수 있으므로, 파동함수가 그 이외의 영역에서는 영이 되어야 한다. 즉, 경계조건으로 $R(a) = 0$ 을 만족하여야 한다. 또한 $r = 0$ 에서도 파동함수는 유한한 값을 가져야 하므로 $R(0)$ 는 유한한 값을 가져야 한다. 그러므로 문제는 이제 이러한 두 가지 조건을 만족하는 $r < a$ 범위 내에 존재하는 자유입자의 지름방정식을 푸는 것으로 귀착된다.

즉, 슈뢰딩거 방정식에서 지름 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2})R = 0, \quad \text{for} \quad r < a$$

이제 $\frac{2mE}{\hbar^2} \equiv k^2$ 로 놓으면,

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + (k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2})R = 0$$

이 되고, 다시 양변에 $\frac{1}{k^2}$을 곱하여 $kr \equiv \rho$ 로 치환하면,

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + (1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2})R = 0$$

이 된다. 이 방정식의 일반적인 해는 구면베셀함수(spherical Bessel function) $j_l(\rho)$ 와 구면노이만함수(spherical Neumann function) $n_l(\rho)$ 로 주어진다. 그런데 $\rho \to 0$ 일 때, 구면

노이만함수는 발산하므로, 구면상자의 경우 구면노이만함수는 해가 될 수 없다.
한편, 경계조건 $R(a)=0$ 이 만족되려면, 구면베셀함수 $j_l(\rho)$ 가 $j_l(ka)=0$ 을 만족하여야 한다. 이러한 조건을 만족하는 $\rho=ka$의 값을 구하면 우리는 k 값을 구할 수 있으며, 앞에서 정한 관계식 $\frac{2mE}{\hbar^2}\equiv k^2$ 를 사용하여 에너지의 고유값을 구할 수 있다.
